SCHWEFELHALTIGE ABKÖMMLINGE

DES

MESITYLENS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG

DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

ANTON HOLTMEYER

AUS TROPPAU IN OESTERR. SCHLESIEN.

AGAR LANDBAU DIBL.

GÖTTINGEN 1867.

DRUCK DER DIETERICHSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

W. FR. KAESTNER.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Dr. Hübner

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/lA41544702_0090

Schwefelverbindungen des Mesitylens.

Chlorid der Mesitylen - Schwefelsäure.

Man erhält dies Chlorid analog wie die Chloride der Benzol- Toluol- Xylol- etc. Schwefelsäure erhalten wurden, durch Einwirkung gleicher Moleküle Phosphor-Chlorid auf das ganz trockene Natronsalz der Mesitylen-Schwefelsäure. Zur Darstellung wurde zunächst Mesitylen mit dem gleichen Volum rauchender Schwefelsäure geschüttelt. Die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$\begin{aligned} &C_9 H_{12} + SO_2 (OH) \quad (OH) \\ &= C_9 H_{11} \quad SO_2 (OH) + H_2O. \end{aligned}$$

Unter starker Erwärmung verbinden sich die beiden Körper mit einander, ohne dass, wenn man allzu grosse Erhitzung vermeidet, Bräunung oder Entwicklung von schwefliger Säure eintritt.

Die nach dem Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, wurde mit Wasser verdünnt, und mit kohlensaurem Baryt versetzt, das in Wasser leicht lösliche und daraus in sechsseitigen rhombischen Tafeln krystallisirende Bariumsalz eingeengt und dann mit kohlensaurem Natron in das Natronsalz der Mesitylenschwefelsäure übergeführt.

Um das Natronsalz, nachdem es vom kohlensauren Bariumoxyde abfiltrirt worden war, vom Wasser zu befreien,

wurde es sehr vorsichtig und unter beständigem Umrühren über freiem Feuer eingedampft und getrocknet.

Das so vollständig entwässerte Salz wurde darauf mit der zur Chloridbildung nöthigen Menge von Phosphorchlorid in eine geräumige Retorte gebracht, gut durch geschüttelt und, um die Umsetzung zu beschleunigen, unter die mit einer Vorlage lose verbundene Retorte eine kleine Flamme gebracht. Ohne dass bei der augenblicklich erfolgenden Einwirkung bedeutende Erhitzung stattfände, verläuft die Umsetzung unter Entweichen von Phosphoroxychlorid.

Hat sich die Masse in der Retorte zu einem dünnen Brei umgewandelt, so wird sie portionenweise in viel Wasser gegossen.

Das Chlorid der Mesitylenschwefelsäure sammelt sich dann, so lange das Wasser in Folge der Zersetzung von etwas überschüssigem Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid noch warm ist, als Oel unter dem Wasser an, erstarrt aber sofort beim Abkühlen desselben; die Umsetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$C_9 H_{11} SO_2 Na O + PCl_3 Cl_2 =$$
$$C_9 H_{11} SO_2 Cl + NaCl + PCl_3 O$$

Auf diese Weise kann man fast die berechnete Menge an Chlorid erhalten, nur zuweilen ist es durch eine geringe Menge eines noch nicht näher untersuchten Oels verunreinigt.

Das Chlorid ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser nicht löslich, aus Aether krystallisirt es in grossen, breiten, keilförmigen Prismen, bei raschem Verdunsten in Tafeln.

Es schmilzt bei 57° und erstarrt erst unter dieser Temperatur wieder.

Auf dem Platinbleche erhitzt verbrennt es mit lebhaft leuchtender russender Flamme und Hinterlassung einer glänzenden porösen Kohle, durch Kochen mit Natronlauge bildet sich wieder das ursprüngliche in silberglänzenden Blättern krystallisirende Natronsalz der Mesitylen-Schwefelsäure.

Analyse des Chlorids:

0,3820 Gramm Substanz gaben 0,6863 Gramm Kohlensäure und 0,1780 Gramm Wasser,

0,2152 Gramm Substanz gaben 0,1395 Gramm Chlorsilber,

daraus berechnet sich

	gefunden.	berechnet.
9 C 108.	49,2	49,43.
11 H 11.	5,17	5,03.
Cl 35,5	16,03	16,24.
S 32,	—	14,65.
O_2 32.	—	14,65.
218,5		100,00.

Jaworsky[1]) erhielt durch trockene Destillation des Sulfotoluolchlorids, ein chlorhaltiges Produkt, welches er für Chlortoluol hielt, da es den Geruch dieses Körpers zeigte.

Ich stellte denselben Versuch mit meinem Chlorid an, um das bisjetzt unbekannte Monochlormesitylen darzustellen, und glaubte durch trockene Destillation würde sich das Chlorid nach folgender Gleichung zerlegen:

$$C_9 H_{11} Cl SO_2 = C_9 H_{11} Cl + SO_2.$$

1) Zeitschrift Bd. 1865. p. 98.

Das zuvor geschmolzene Chlorid wurde in einem kleinen Destillirkölbchen zuerst gelinde, nach und nach mit verstärkter Flamme erwärmt. Es destillirte unter starkem Entweichen von schwefliger Säure ein klares Oel über. Zuletzt trat starkes Aufschäumen ein, und zurück blieb eine glänzende poröse Kohle.

Das Oel wurde nach dem Waschen mit Natronlauge und Trocknen der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Thermometer stieg von 150—185°.

Nach wiederholter Fraction stellte sich für den grössten Theil der Flüssigkeit der constante Siedepunkt von 164—166° heraus, woraus folgt, dass sich Mesitylen regenerirt hatte vielleicht nach folgender Gleichung:

$$C_9 H_{11} SO_2 Cl + H_2O = C_9 H_{12} SO_3 + ClH.$$

Diese Bildung von Mesitylen zeigt, dass neben dem Zerfallen des Chlorids noch eine Vertretung des Chlors durch Wasserstoff stattfand.

Es ist wahrscheinlich, dass unter andern Verhältnissen das gechlorte Mesitylen auf diesem Wege erhalten werden kann.

Versuche, mit denen ich noch beschäftigt bin, werden darüber genaueren Aufschluss geben.

Aether.

Die alkoholische Lösung des Chlorids gibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein Oel, wahrscheinlich den Aether der Mesitylenschwefelsäure.

Derselbe mit Natronlauge versetzt, liefert die bekannten, schönen Blättchen des Natronsalzes der Mesitylenschwefelsäure.

Rascher bildet sich der Aether durch Erhitzen des Chlorids mit Alkohol im zugeschmolzenen Rohre bis 120°.

Die so erhaltene ölige Flüssigkeit setzt nach dem Verdünnen mit Wasser ein Oel ab, welches mit Natronlauge wieder das Natronsalz der Mesitylenschwefelsäure gibt. Auf diesem Wege erhält man es in besonders schönen, grossen, die ganze Flüssigkeit durchsetzenden dünnen Blättchen.

Amid der mesitylenschwefligen Säure.

Beim Vermischen der concentrirten Lösung des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak, scheidet sich das Amid sofort als amorphe weisse Masse ab; die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_9 H_{11} SO_2 Cl + NH_3 = C_9 H_{11} SO_2 NH_2 + ClH.$$

Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung gab folgende Zahlen bei der Analyse:

0,2658 Gramm gaben 0,5288 Gramm Kohlensäure und 0,1481 Gramm Wasser.

	berechnet.		gefunden.
C_9	108	54,27	54,48
H_{13}	13	6,56	6,19
N	14	7,03	—
S	32	15,57	—
O_2	32	15,57	—
	199	100,00	—

Eigenschaften:

Das Amid ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus nach dem Erkalten in zollangen, weissen, nicht glänzenden Nadeln. Viel leichter löst es sich in Alkohol und krystallisirt daraus ebenfalls

in glasglänzenden langen Nadeln. Es verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Der Schmelzpunkt wurde bei 141—142° gefunden, und veränderte sich nach verschiedenem Umkrystallisiren der Verbindung nicht.

Mesitylenschweflige Säure und einige Salze derselben.

Verbindungen von schwefliger Säure mit Kohlenwasserstoffen aus der Essigsäurereihe, kennt man schon lange.

Kalle stellte zuerst eine solche Verbindung mit einem Kohlenwasserstoff der aromatischen Reihe, dem Benzol, dar. Auf das Sulfobenzolchlorid liess er Zinkaethyl einwirken, und glaubte eine, der von Nobson[1]) dargestellten methylschwefligen Säure analoge Verbindung zu erhalten, worin das Chlor des Sulfobenzolchlorids, durch Aethyl ersetzt wäre nach der Gleichung:

$$2C_6H_5SO_2Cl + Zn(C_2H_5)2 = 2C_6H_5SO_2(C_2H_5) + ZnCl_2$$

Er erhielt aber Chloraethyl und in geringer Menge benzolschwefligsaures Zinkoxyd. Die Reaction verlief also nach folgender Gleichung:

$$2(C_6H_5SO_2Cl) + Zn(C_2H_5)2 = (C_6H_5SO_2)Zn + 2(C_2H_5Cl)$$

Aus dem Zinksalz schied er durch Salzsäure die benzolschweflige Säure ab, deren Eigenschaften und Salze er beschreibt. Die Ausbeute ist jedoch wie er selbst angibt, sehr gering; vergeblich versuchte er einen andern Weg der Darstellung dieses Körpers.

Durch directe Reduction mit Zink und Schwefelsäure

1) Annalen Bd. 119. Seite 153.

bekam er das Sulfhydrat, durch Reduction mit Eisenfeile benzolschwefelsaures Eisenoxydul.

Der Versuch, die benzolschweflige Säure direkt darzustellen, durch Erhitzen der concentrirten Säure mit metallischem Kupfer führt auch zu keinem Resultate, da die Reductionstemperatur des Kupfers eine sehr hohe ist, daher die organischen Substanzen zerstört wurden. Diese Reduction glatt auszuführen gelang aber Otto[1]) in sehr einfacher Weise unter Anwendung von Natriumamalgam.

Er liess Natrium-Amalgam auf das in Aether gelöste Chlorid der benzolschwefligen Säure einwirken. Der Aether war zu dem Zwecke wasser- und alkoholfrei, und das Chlorid vollkommen getrocknet. Das Chlor tritt mit einem Atom Natrium zu Chlornatrium zusammen, und mit einem Atom Natrium bildet die freie benzol-schweflige Säure benzol-schwefligsaures Natrium nach folgender Gleichung:

$$C_6 H_5 Cl SO_2 + 2Na = C_6 H_5 SO_2 Na + Cl Na.$$

Auf demselben Wege stellte er toluol-xylol-napfthylschweflige Säure und deren Verbindungen dar.

Diesem Verfahren analog stellte ich die mesitylenschweflige Säure dar; nur nahm ich statt des Aethers, der nur mit grosser Schwierigkeit wasser- und alkoholfrei zu erhalten ist, ein Gemisch von Benzol und Toluol, welches ich einige Zeit zur Entfernung etwa vorhandenen Wassers über blankes Natrium stehen liess.

Das gut getrocknete Chlorid mischte ich zuvor in einem Mörser mit dem Natriumamalgam und schüttete die Masse nach und nach in Benzol. Nach vollendeter Einwirkung, welche alsbald und unter bedeutender Wärmeentwicklung eintrat, wurde die breiige Masse mit möglichst wenig

1) Annalen Bd. 141. Seite 365.

Wasser ausgezogen, und vom matallischen Quecksilber durch ein Filter abgegossen. Auf Zusatz von Salzsäure zu dem Filtrate schied sich gleich bei der ersten Fällung die mesitylenschweflige Säure schön weis aus.

Ein sonstiges öliges oder festes Nebenprodukt wurde nicht beobachtet. Wenn ein solches entstanden war, so musste es möglicherweise das Benzol enthalten, welches zuvor mit einem Heber abgehoben worden war.

Ich habe mich mit der Untersuchung dieses Benzols nicht weiter befasst.

Die Analyse der mesitylen-schwefligen Säure gab folgende Zahlen:

0,3689 Gramm Substanz gaben 0,7877 Gramm CO_2 und 0,2115 Gramm Wasser.

0,4525 Gramm Substanz gaben 0,5668 Gramm schwefelsauren Baryt.

Diese Zahlen entsprechen der Formel:

$C_9 H_{12} SO_2$.

		berechnet.	gefunden.
C_9	108	58,69	58,23.
H_{12}	12	6,53	6,37.
S	32	17.39	17,20.
O_2	32	17,39.	
	184	100,00.	

In kaltem Wasser ist die mesitylenschweflige Säure wenig, in heissem Wasser viel leichter löslich und krystallisirt daraus in zolllangen nicht glänzenden Nadeln. Aus Alkohol, worin sie sehr leicht löslich ist, krystallisirt sie in zolllangen, fächerförmigen, glänzenden Krystallen von

etwas gelblicher Färbung. Einmaliges Umkrystallisiren genügt, um sie vollständig rein zu erhalten.

Die aus Alkohol umkrystallisirte und gut getrocknete mesitylenschweflige Säure hält sich sehr gut in trockener Luft.

Sie wurde absichtlich längere Zeit darin liegen gelassen, ohne dass Oxydation eintrat, oder die Krystalle ihren schönen Glanz verloren. Dadurch unterscheidet sie sich von der benzolschwefligen Säure, welche nach Kalle und Otto an der Luft leicht zerfliesslich ist und im feuchten Zustande durch den Sauerstoff der Atmosphäre in Benzolschwefelsäure übergeführt wird. Dagegen wurde beobachtet, dass die feuchte Säure schon nach sechsstündigem Stehen bei der Temperatur des Wasserbades sich in ein, das Filter verkohlendes Oel verwandelt hatte, ohne Zweifel in Mesitylenschwefelsäure.

Es scheint darnach, als wenn die Oxydyrbarkeit dieser Art von Säuren mit der höhern Atomzahl des darin enthaltenen Kohlenwasserstoffes sich vermindert.

Auch die toluolschweflige Säure, welche von Otto dargestellt und untersucht wurde, widersteht der Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre schon viel besser, als die benzolschweflige Säure.

Die mesitylenschweflige Säure schmilzt bei 98 — 99° und erstarrt auch wieder bei derselben Temperatur.

Genauer untersucht und analysirt wurden das Silbersalz und Barytsalz.

1) Das Silbersalz wurde erhalten durch Versetzen der alkoholischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd. Es fällt in Form eines hellgelben, gelatinösen Niederschlags von dem Aussehen der frisch gefällten Kieselsäure

0,2120 Gramm Substanz gaben 0,0783 Gramm metallisches Silber.

Das entspricht 36,93%.

Die Formel $C_9 H_{11} SO_2 Ag$. verlangt 37,11%.

Dies Salz ist in heissem Wasser unter Schwärzung etwas löslich.

2) Das Barytsalz. Erhalten durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt. Die heiss abfiltrirte Lösung setzt, wenn sie concentrirt genug ist, nach dem Erkalten durchsichtige büschelförmig gruppirte Nadeln ab.

Bei langsamem Verdunsten über Schwefelsäure setzt sich das Salz in Form von rhomboedrischen auf die schmale Kante aneinandersitzenden, durchsichtigen, oft zolllangen Tafeln ab, die an der Luft in sehr kurzer Zeit ihr Krystallwasser verlieren, was bei dem nadelförmig ausgeschiedenen Salz eigenthümlicher Weise nicht der Fall ist. Es erträgt ohne Zersetzung eine Temperatur von 170°.

0,2082 ganz wasserfreies bei 170° getrocknetes Salz gab 0,0952 schwefelsauren Baryt. Das entspricht 27,0 % Barium. Die Formel $(C_9 H_{11} SO_2)_2 Ba$ verlangt 27,2 %.

Die Wasserbestimmung ist schwer auszuführen, da das Salz sehr leicht sein Wasser verliert.

Das Kalksalz krystallisirt in feinen büschelförmig vereinigten Nadeln; es ist in Wasser leicht löslich. Das an der Luft verwitternde Kupfersalz krystallisirt in der Form des Kupfervitriols. Es ist leicht in Wasser löslich und von dunkelgrüner Farbe.

Das Bleisalz, gleichfalls in Wasser leicht löslich, wurde in langen durchsichtigen Nadeln erhalten.

Eisenchlorid bringt in der wässerigen Lösung einen zuerst hellgelben, nach dem Kochen orangefarbenen Niederschlag hervor.

Salpetersaures Quecksilber bringt einen dicken zuerst schneeweissen, alsbald sich aber schwarz färbenden Niederschlag hervor, der auch in heissem Wasser unlöslich ist.

Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt die krystallisirte mesitylenschweflige Säure mit lebhafter, russender Flamme.

Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Chlorid der mesitylenschwefligen Säure.

Vogt[1]) stellte zuerst das von ihm sogenannte Benzylsulfhydrat dar.

Er ging von dem Gedanken aus, das Chlor-Atom in dem Sulfobenzolchlorid durch ein Wasserstoff-Atom zu substituiren und so die benzolschweflige Säure darzustellen nach der Gleichung:

$$C_6 H_5 SO_2 Cl + 2H = C_6 H_6 SO_2 + Cl H.$$

Er liess desshalb auf eine Lösung des Chlorids Zink und Schwefelsäure einwirken.

Die Reduction aber war vollständiger, als er es beabsichtigte. Es trat nicht allein das Chlor aus der Verbindung, sondern auch aller Sauerstoff und er erhielt das flüssige Benzylsulfhydrat.

$$C_6 H_6 S$$

Auf diesem Wege stellten nun später Märker, Javorsky, Issel de Schepper, Beilstein und Otto die Merkaptane des Toluols, Xylols, Cumols und Naphtalins dar.

1) $C_6 H_6 S$ (Vogt) siedet bei 165° flüssig.
2) $C_7 H_8 S$ (Javorsky) 188° fest.

---

1) Annalen Bd. 113. Seite 143.

3) $C_8 H_{10} S$ (Issel de Schepper) 213° flüssig.
4) $C_9 H_{12} S$ (Beilstein) — fest.
5) $C_9 H_{12} S$ (von mir) — 228° —

Das Mesitylensulfhydrat theilt die der ganzen Gruppe eigenthümliche Eigenschaft, mit Schwermetallen, namentlich Quecksilber, salzartige, zum Theil krystallisirende Verbindungen einzugehen. Die meisten Glieder dieser Reihe besitzen einen durchdringenden, sehr unangenehmen Geruch, so insbesondere das Sulfhydrat des Benzols. Das Mesitylensulfhydrat dagegen hat nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch.

Isomere Modificationen von Schwefelverbindungen sind bis jetzt nur vom Toluol bekannt, aber noch nicht ausser allen Zweifel gesetzt. Märker[1]), welcher dieselben darstellte und untersuchte, nennt die eine Benzylsulfhydrat, die andere Metabenzylsulfhydrat.

Erstere stellte derselbe aus Monochlortoluol dar (es fehlt die Angabe des Siedepunktes) mit Kaliumsulfhydrat.

Dieses Benzylsulfhydrat ist flüssig, siedet bei 194—195° und besitzt überhaupt analoge Eigenschaften, wie die von Vogt untersuchte und von ihm gleichfalls Benzylsulfhydrat genannte Schwefelverbindung des Benzols.

Die zweite Modification stellte er auf die bekannte Weise durch Reduction des Sulfotoluolchlorids mit Zink und Schwefelsäure dar. —

Sie ist fest, krystallisirt in Blättchen, schmilzt bei 42,5° und zeigt überhaupt in vielen Punkten Aehnlichkeit mit dem Sulfid, von dem es sich auch in der Zusammensetzung nur um 2H unterscheiden würde. Es er-

1) Annalen Bd. 136. pg. 75.

scheint deshalb als möglich, dass diese 2. Modification das eigentliche Sulfid des Toluols ist.

Das Xylylsulfhydrat gibt wie die übrigen Merkaptane mit Quecksilberoxyd einen Niederschlag. Dagegen konnte durch Verdunstenlassen der ammoniakalischen Lösung des Xylylsulfhydrats Isel de Schepper kein Sulfid erhalten.

Das Cumolsulfhydrat, welches Beilstein[1]) aus dem ölförmigen Chlorid der Comolschwefelsäure darstellte, ist noch wenig untersucht. In den angegebenen Eigenschaften unterscheidet es sich bedeutend von dem isomeren Mesitylensulfhydrat.

Beilstein sprach zuerst die Ansicht aus, dass in den Merkaptanen der Schwefel dieselbe Stelle einnehme wie der Sauerstoff in den Phenolen. Kekulé liefert in neuester Zeit den Beweis davon.

Darstellung des Mesitylensulfhydrats.

In einem geräumigen Kolben wurde durch Zink und Schwefelsäure eine lebhafte Wasserstoff-Entwicklung in Gang gesetzt und dazu das Chlorid der Mesitylenschwefelsäure gebracht. Der Kolben war durch einen Liebig'schen Kühler mit einer Vorlage verbunden, um die mit den Wasserdämpfen übergehenden Verbindungen aufzufangen.

Fast momentan hörte beim Eintragen des Chlorids die Wasserstoff-Entwicklung auf, weil das schmelzende und zu Boden sinkende Chlorid sich um das Zink lagert und den Zutritt der Säure hindert. Um die Reduction wieder in lebhafteren Gang zu bringen, wurde der Entwickelungskolben auf dem Sandbade bis zum gelinden Sieden der Flüssigkeit erwärmt, und von Zeit zu Zeit die überdestillirte Flüssigkeit wieder in den Kolben zurückgegossen.

---

1) Jahresbericht 1865. Seite 558.

Nach 12 stündiger Einwirkung schien die Reduction vollendet zu sein, die Wasserstoff-Entwicklung wurde sehr heftig und auf der Flüssigkeit schwamm das Reduktionsprodukt als ein braunes Oel. Das Flüssige wurde nach dem Erkalten von dem Zink in einen anderen Kolben abgegossen, mit Wasser noch mehr verdünnt und das mit den Wasserdämpfen übergehende Oel durch einen Liebigschen Kühler überdestillirt. Es blieb in dem Kolben zuletzt noch in geringer Menge ein braunes Oel schwerer als Wasser. Der bei weitem grösste Theil war als ein klares, auf Wasser schwimmendes Oel in die Vorlage überdestillirt.

Die Umsetzung des Chlorids in Sulfhydrat erfolgt nach der Gleichung:

$$C_9\,H_{11}\,SO_2\,Cl + 6H = Cl\,H + 2(H_2\,O) + C_9\,H_{12}\,S.$$

Es wurde über Chlorcalcium getrocknet, und der fractionirten Destillation unterworfen. Der grösste Theil siedete ohne Zersetzung bei 228°—229°. Das Mesitylensulfhydrat ist eine wasserhelle, lichtbrechende Flüssigkeit. In eine Mischung von Eis und Kochsalz gebracht, wird es nicht fest. Sein Geruch ist durchaus nicht unangenehm, und unterscheidet sich dadurch von den Merkaptanen des Benzols und Toluols.

Es ist in Alkohol Aether, Benzol leicht löslich. In Wasser, welchem es seinen eigenthümlichen Geruch mittheilt, ist es unlöslich. Sein specifisches Gewicht wurde zu 1,0192 gefunden.

Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

0,6500 Gramm Substanz gaben 1,6900 Gramm Kohlensäure und 0,4620 Gramm Wasser.

		berechnet	gefunden
C_9	= 108	71,05	70,9
H_{12}	= 12	7,88	8,00
S	= 32	21,07	—
	152	100,00.	

Es wurde die Silber- und Quecksilber-Verbindung genauer untersucht.

Erstere wurde erhalten durch versetzen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrat mit salpetersaurem Silber; die Verbindung scheidet sich als ein voluminöser hellgelber Niederschlag ab, der in heissem Wasser nur wenig, in heissem Alkohol besser löslich ist.

0,4516 Gramm des gut ausgewaschenen und über Schwefelsäure getrockneten Körpers gaben bei der Analyse 0,1904 Gramm metallisches Silber. Das entspricht der Formel:

$$C_9\ H_{11}\ S\ Ag.,$$

welche 41,7 % Silber verlangt, während 41,1 gefunden wurde.

Die Quecksilber-Verbindung als ein fleckiger weisser Körper durch Kochen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit Quecksilberoxyd.

0,6320 Gramm Substanz gaben 0,287 Gramm Hg S.

Diese Zahlen entsprechen der Formel

$$(C_9\ H_{11}\ S)_2\ Hg$$

welche 39,8 % verlangt, während 39,16 % gefunden wurden.

Die Quecksilberverbindung schmilzt auf dem Platinbleche zu einem hellgelben klaren Oel und verbrennt dann mit sprühender, russender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Sie ist in kaltem Alkohol und Wasser nicht, in kochendem Alkohol nur sehr schwer löslich, und fällt daraus

beim Erkalten in feinen nach dem Trocknen seideglänzenden Nadeln.

Die Niederschläge mit einigen Metallsalzen haben folgende Eigenschaften.

1) Mit essigsaurem Blei orangefarben, voluminös in heissem Wasser etwas löslich.

2) Mit Quecksilberchlorid weiss, käsig, in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol etwas löslich und daraus in feinen Nadeln krystallisirend. Diese Verbindung unterscheidet sich dem Aeussern nach, durchaus nicht von der mit Quecksilberoxyd erhaltenen.

3) Mit salpetersaurem Wismuthoxyd, orangefarben in Alkohol etwas löslich und daraus in grünlich gelben feinen Nadeln krystallisirend.

4) Mit Cadmium weiss.

5) Mit Palladium röthlich braun, in Wasser und heissem Alkohol nicht löslich.

6) Mit Platinchlorid olivengrün.

Mit concentrirter Schwefelsäure in einem Uhrgläschen gelinde erwärmt, entsteht eine tief violette schillernde Farbe, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet, unter Abscheidung eines harzigen schwärzlichen Körpers, der sich in Alkohol mit violetter Farbe löst.

Das Sulfid des Mesitylens.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Sulfhydrats mit Natronlauge, so bemerkt man nach einigen Stehen darin einen in feinen Blättchen krystallisirenden glänzenden hellgelben sich fettig anfühlenden Körper. Derselbe verbrennt auf dem Platinbleche ohne einen Rückstand zu hinterlassen mit lebhafter sprühender Flamme und schmilzt bei 125°.

Er ist leicht in Alkohol, Aether Benzol, nicht in Wasser löslich.

Ein Körper, der in seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Löslichkeit, Krystallform und Aussehen genau mit dem oben besprochenen übereinstimmt, wurde durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Sulfhydrats mit Chlorcalcium oder alkoholischen Ammoniak nach längerem Stehen erhalten. Der Körper bildet sich nicht momentan beim Vermischen mit diesen Reagentien. Es liegt hier wahrscheinlich eine langsame Oxydation durch den Sauerstoff der Atmosphäre vor.

Mit Alkoholischem Ammoniak dargestellt, krystallisirt der Körper besonders schön in mit der schmalen Kante aneinander gehefteten romboedrischen Tafeln.

Die Analyse dieses Körpers führte zu folgenden Zahlen:

0,381 Gramm Substanz gaben 0,997 Gramm Kohlensäure und 0,2725 Gramm Wasser.

0,228 Gramm Substanz gaben 0,4045 Gramm schwefelsauren Baryt.

Das entspricht der Formel

$$C_{18}\ H_{22}\ S_2.$$

	berechnet.		gefunden.
C_{18} =	216	71,52	71,36
H_{22} =	22	7,29	7,80
S_2 =	64	21,19	
	302	100.	

Die Analyse der mit Natronlauge erhaltenen Verbindung gab folgende Zahlen:

0,4620 Gramm Substanz gaben 1,2100 Gramm Kohlensäure und 0,3122 Gramm Wasser.

		berechnet.	gefunden.
C_{18}	= 216	71,52	71,40
H_{22}	= 22	7,29	7,50.
S_2	= 64	21,17	
	302	100.	

Sein Schmelzpunkt stimmt mit dem vorhin besprochenen überein.

Umwandlung des Mesityloxyds in Mesitylen und einen Kohlenwasserstoff C_{10} H_{14}

Bayer führte Mesityloxyd durch Phosphorchlorid in die Verbindung C_6. H_{10}. Cl_2 über nach der Gleichung:

$$C_6 . H_{10} . O + PCl_5 = C_6 H_{10} Cl_2 + PCl_3O$$

Durch Behandeln dieser Verbindung mit alkoholischem Kali spaltete er ein Cl H ab, und erhielt das Chlorür C_6 H_9 Cl nach der Gleichung

$$C_6 . H_{10} . Cl_2 + Ka\ O = C_6\ H_9 . Cl + Cl\ Ka + H_2O$$

als ein leicht flüssiges bei 130° siedendes Oel.

Um diesem noch ein Molekul Salzsäure abzuspalten und so einen Kohlenwasserstoff von der Formel C_6 H_8. darzustellen, leitete er die Dämpfe dieses Chlorürs über glühenden Kalk und erhielt ein, bei 70—80° siedendes Product, welches nahezu die Zusammensetzung des Mesityloxyds besass.

In der Absicht diesen von Bayer nicht erhaltenen Kohlenwasserstoff oder einen Polymeren aus dem Chlorür durch Abspaltung von Salzsäure darzustellen, aber mit alkoholischem Kali in einem zugeschmolzenen Rohre, oder durch Destillation von Mesityloxyd mit concentrirter

Schwefelsäure in der Art, wie Mesitylen aus Aceton entsteht, wurde zuerst in käufliches über Chlorcalcium getrocknetes Aceton mehrere Tage lang Salzsäure eingeleitet.

Das dunkel rothbraune Product wurde nach achttägigem Stehen mit Wasser mehrere Mal ausgewaschen und dann der fractionirten Destillation unterworfen, nachdem es durch Chlorcalcium gut getrocknet worden war.

Ein ganz konstanter Siedepunct konnte nicht erhalten werden und bei jedesmaliger Destillation entwichen noch Salzsäuredämpfe aus der Flüssigkeit.

Der bei 90—100° siedende Theil, dessen Chlorgehalt zu keiner einfachen Formel passte, wurde portionenweise mit alkoholischer Kalilauge zusammengebracht. Es schied sich dann unter bedeutender Erwärmung Chlorkalium ab. Eine neben dem Chlorkalium entstandene Verbindung konnte durch Wasser abgeschieden werden. Vom Wasser getrennt, getrocknet und destillirt, wurde jedoch nur eine sehr kleine Menge zwischen 128—130° siedendes Mesityloxyd erhalten.

In überwiegender Menge aber waren höher siedende Producte, Phoron und Xilitoil entstanden. Es wurde deshalb von diesem umständlicheren Wege der Darstellung des Kohlenwasserstoffes Abstand genommen, und die zweite Art der Gewinnung durch Destillation des Mesityloxyds mit concentrirter Schwefelsäure, versucht.

Es wurde die bei dem angeführten Versuche noch nicht ganz reine Menge des bei 120—140° siedenden Mesityloxyds zur vollständigen Befreiung von chlorhaltigen Verbindungen noch zwei bis drei Mal mit alkoholischem Kali behandelt und destillirt. Auf diese Art wurden aus 14 Pfund Aceton 80 Gramm bei 128—130° siedendes reines Mesityloxyd erhalten.

Dasselbe wurde ungefähr mit seinem halben Volum concentrirter Schwefelsäure vermischt, gut durchgeschüttelt, zwei Tage stehen gelassen und hierauf der Destillation unterworfen.

Die Vorgänge bei dieser Destillation sind dieselben wie bei der Destillation von Aceton mit concentrirter Schwefelsäure: starke Entwicklung schwefliger Säure, Abscheidung von Kohle auch das Auftreten der bei der Mesitylenbereitung beobachteten blauen Farbe.

Gegen Ende der Destillation tritt starkes Aufschäumen ein, so dass dieselbe unterbrochen werden muss.

Das mit Wasser übergegangene Oel wurde mit Natronlauge zur Entfernung von Säuren gewaschen, getrocknet und wiederholt sehr langsam fractionirt. Auf diese Art konnten zwei Kohlenwasserstoffe abgeschieden werden, von denen der eine bei 163—166°, der andere bei 195° siedete.

Auf den bei 195° siedenden Kohlenwasserstoff werde ich später zurückkommen. Der bei 163—166° siedende Kohlenwasserstoff, erwies sich wie nachfolgende Analyse zeigt, als Mesitylen, womit auch der Siedepunct übereinstimmt.

Zum Zwecke der Analyse, wurde die Tribrom-Verbindung dargestellt durch langsames Hinzutröpfeln von Brom in den mit kaltem Wasser abgekühlten Kohlenwasserstoff.

Die aus Alkohol schön in Nadeln crystallisirende Verbindung zeigte den Schmelzpunct 224—225, welchen das Tribrommesitylen auch zeigt.

0,3760 Gramm Substanz, gaben 0,4154 Gramm Kohlensäure und 0,0978 Gramm Wasser, daraus ergiebt sich die Formel $C_9 H_9 Br_3$.

		berechnet.	gefunden.
C_9	108	30,25	30,48.
H_9	9	2,52	2,92.
Br_3	240	67,23	
	357	100,00	

Aus diesem Versuch geht hervor, dass das Mesityloxyd als Zwischenproduct zwischen Aceton und Mesitylen aufzufassen ist, und vielleicht das Aceton stets in Mesityloxyd und dieses dann erst unter weiterer Wasserabgabe in Mesitylen nach folgender Gleichung übergeht:

1) $2\ (C_3\ H_6\ O) - H_2\ O = C_6\ H_{10}\ O$
Aceton. Mesityloxyd.

2) $3\ (C_6\ H_{10}\ O) - 3\,H_2\,O = 2\ (C_9\ H_{12})$
Mesityloxyd. Mesitylen.

Freilich muss nach dieser Auffassung angenommen werden, dass sich ein Atom Mesityloxyd unter Wasserverlust auf zwei Atome Mesitylen gleichmässig vertheilt hat, oder dass sich das Mesityloxyd unter dem Einfluss von Schwefelsäure vorher verdreifacht hat und dann nach Gleichung 2. zerfällt.

Ob solche Annahmen gerechtfertigt sind, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus Mesityloxyd und den Rückständen, welche bei der Mesitylenbereitung gewonnen werden.

Bei der Destillation von Mesityloxyd mit concentrirter Schwefelsäure wurde neben Mesitylen in geringer Menge noch ein zweiter Kohlenwasserstoff gefunden, dessen Siedepunkt bei 195° bestimmt wurde. Da die Quantität

desselben jedoch zu ungenügend war und ich vermuthete, dass derselbe Kohlenwasserstoff auch in den über 200° siedenden Rückständen, welche bei der Mesitylenbereitung gewonnen werden, enthalten sei, wurde eine angemessene Quantität Aceton der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure unterworfen, zuvor aber das Gemisch bei den Substanzen längere Zeit (acht Tage) stehen gelassen; die bisher für genügend gehaltene Zeit von 24 Stunden ist durchaus nicht ausreichend zur Bildung von Mesitylen und der anderen Kohlenwasserstoffe. Ich erhielt die beste Ausbeute von jenen Portionen, die am längsten gestanden hatten. Im anderen Falle destillirt ein Theil des Acetons unverändert mit über.

Zusatz von Wasser erwies sich gleichfalls als die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen beeinträchtigend.

Es wurde in diesem Falle ein vermehrtes Auftreten eines niedriger als Mesitylen siedenden Productes beobachtet, welches grösstentheils Mesityloxyd zu sein scheint.

Wenn die Destillation im besten Gange ist, beobachtet man dass der Retorten-Inhalt eine tief blaue Farbe annimmt. Dieselbe rührt wahrscheinlich von dem Mercaptan des Mesitylens her, dessen Darstellung und Eigenschaften ich in einem früheren Abschnitt beschrieben habe.

Von dem erhaltenen, etwas gelblich gefärbten Destillate, wurde das Mesitylen und die niedriger siedenden Producte abdestillirt, der über 200° siedende Theil aber der fractionirten Destillation unterworfen.

Es ist sehr schwer alle Verunreinigungen zu entfernen. Dieselben scheinen grösstentheils von Schwefelver-

bindungen des Mesitylens und der höher siedenden Kohlenwasserstoffe herzurühren.

Ein Paar Tropfen des rohen Destillates in Alkohol gelöst, gaben mit Quecksilberoxyd den, die Mercaptane characterisirenden, weissen, käsigen Niederschlag.

Diese Mercaptane sind offenbar Reductionsproducte der Sulfosäuren, und entstehen indem ein Theil des Acetons durch Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure verkohlt wird unter Reduction des andern Theils.

Um die Sauerstoff und Schwefel enthaltenden Verbindungen zu entfernen, wurde wie gewöhnlich über Natrium destillirt.

Die Reaction des Natriums auf das rohe Kohlenwasserstoffgemenge ist anfänglich heftig, und es kann desshalb das Natrium nur in kleinen Stücken allmälig hinzugebracht werden.

Nach zwanzigmaliger Fraction scheidet sich immer noch gelbliches Schwefelnatrium ab.

Setzt man anfänglich zu viel Natrium hinzu, so wird die ganze Masse vom ausgeschiedenen Schwefelnatrium dickbreiig. Nach sehr oft wiederholter Destillation fällt der Siedepunct allmälig, bis er bei 193° — 195° constant bleibt. Die Quantität des so erhaltenen Kohlenwasserstoffes ist im Vergleiche zu der Menge des gleichzeitig entstandenen Mesitylens sehr gering.

Von vier und dreissig Pfund Aceton konnten nicht mehr als 15 Gramm des Kohlenwasserstoffes von constantem Siedepuncte erhalten werden, während dem die Ausbeute an Mesitylen etwas über ein und ein viertel Pfund betrug.

Der grösste Theil des über 200° siedenden Productes geht zwischen 260° — 270° über.

Es gelang aber nicht, daraus einen Kohlenwasserstoff mit constantem Siedepuncte zu erhalten.

Dass die Ausbeute des bei 193° — 195° siedenden Kohlenwasserstoffes so gering im Verhältniss zu der des Mesitylens ist, hat seinen Grund, wie ich glaube, darin, dass bei der Destillation mit concentrirter Schwefelsäure die Temperatur nicht erreicht werden konnte, die erforderlich ist, um diese hoch siedenden Kohlenwasserstoffe in die Vorlage zu destilliren.

Versuchte man es, die Temperatur zu steigern, oder wollte man den Retorteinhalt bis zur Trockne abdestilliren, so sprangen die Retorten regelmässig; die Destillation wurde deshalb unterbrochen, sobald die Masse anfing zu schäumen, und dickflüssig zu werden.

Der schwarze Theer, welcher in der Retorte zurückbleibt, wurde heiss ausgegossen, weshalb man zweckmässig tonbulirte Retorten anwendet, da beim Erkalten der Theer steinhart wird und dann nicht mehr aus der Retorte entfernt werden kann.

Verbindungen des Kohlenwasserstoffs und seine Zusammensetzung.

Es wurden von den Kohlenwasserstoffen eine Brom-Verbindung, eine Nitro-Verbindung, eine Sulfosäure und eine Säure dargestellt.

Die Analyse des Kohlenwasserstoffes führte zu folgenden Zahlen, die natürlich allein keinen vollständigen Aufschluss über die Zusammensetzung geben.

0,1870 Gramm Substanz geben 0,6105 Gramm Kohlensäure und 0,1867 Gramm Wasser.

Das entspricht der Formel $C_{10} H_{14}$.

		berechnet.	gefunden.
C_{10}	120	89,85	88,99
H_{14}	14	10,15	11,2
	134	100	100,19

Die Brom-Verbindung dieses Kohlenwasserstoffes wurde erhalten, indem man Brom langsam durch ein feines Glasröhrchen, zu dem gut gekühlten Kohlenwasserstoff treten liess, und zwar vier Aequivalente zur Bildung der Dibrom-Verbindung.

Dieselbe ist in kaltem Alkohol sehr wenig, leichter in heissem Alkohol lösslich und krystallisirt daraus in langen, feinen nach dem Trockenen seideglänzenden Nadeln heraus.

Auch bei Anwendung von überschüssigem Brom auf denselben Kohlenwasserstoff entsteht kein höheres Bromsubsistut.

Es zeigten sich Differenzen im Schmelzpunkt von 196—202°, je nachdem die Verbindung aus mehr oder weniger concentrirter Lösung auscrystallisirt war.

Es wurden Analysen von dem schwer löslichen Theile, welcher zugleich den höchsten Schmelzpunkt hatte, gemacht, sowie von dem Theile, welcher den niedrigsten Schmelzpunkt zeigte.

Ersterer ist der reinste und macht die Formel $C_{10}H_{14}$ wahrscheinlich.

Analyse der bei 202° schmelzenden Verbindung:

0,3113 Gramm Substanz gaben 0,4622 Gramm Kohlensäure und 0,1035 Gramm Wasser

		gefunden.	berechnet.
C_{10}	120	40,49	41,09
H_{12}	12	3,69	4,1
B_2	160	56,70	54,91
	292	100,88	

Analyse der bei 196° schmelzenden Verbindung:

0,2088 Gramm Substanz gaben 0,3071 Gramm Kohlensäure und 0,0735 Gramm Wasser.

		berechnet.	gefunden.
C_{10}	120	41,09	40,11
H_{12}	12	4,1	4,11
B_2	160	54,81	
	292	100,00	

0,3251 Substanz gaben 0,4803 Gramm Kohlensäure und 0,12115 Gramm Wasser.

Daraus berechnet sich:

C_{10}	120	41,09	40,30
H_{12}	12	4,1	4,14
Br_2	160	54,81	—
	292	100,00.	

Die Nitro-Verbindung.

Der Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure behandelt, gab eine feste Nitro-Verbindung, welche sich beim Ausschütten des nitrirenden Gemisches in Wasser als feste Masse absetzte.

Sie wurde abfiltrirt und mit kohlensaurem Natron zur Entfernung von etwa gebildeter Nitrosäure, gelinde erwärmt.

Die abfiltrirte, ausgewaschene und getrocknete Nitro-Verbindung, wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Sie ist in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem etwas leichter löslich und krystallisirt daraus in feinen etwas gelblich gefärbten Nadeln.

In Aether und Benzol ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden büschelförmig verzweigten Nadeln.

Es ist schwierig, diese Verbindung ganz von dem anhaftenden braunen Oele zu befreien.

Es gelingt am besten, wenn man das zuerst erhaltene Product oftmals zwischen Fliespapier presst und dann aus Alkohol umkrystallisirt.

Die Analyse der so gereinigten Nitro-Verbindung gab folgende Zahlen:

0,2089 Gramm Substanz gaben 0,3376 Gramm Kohlensäure und 0,0717 Gramm Wasser.

		berechnet.	gefunden.
C_{10}	120	44,60	44,1
H_{11}	11	4,10	3,81
N_3	42	15,61	—
O_6	96	35,69	—
	269	100,00.	

Diese Zahlen entsprechen der Formel einer Trinitro-Verbindung; $C_{10}\ H_{11}\ (NO_2)_3$.

Der Kohlenwasserstoff mit rauchender Salpetersäure behandelt, gibt ein Nitrat, welches noch mehr von dem Oele enthält und deshalb noch schwieriger zu reinigen ist, und nicht weiter untersucht wurde.

Sulfosäure.

Mit rauchender Schwefelsäure gelinde erwärmt, löst sich der Kohlenwasserstoff auf unter Bräunung und Entwicklung von schwefliger Säure.

Nach dem Erkalten wurde die nicht krystallisirende dickliche Masse mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt bis zur vollständigen Neutralisation versetzt, abfiltrirt, eingeengt und über Schwefelsäure zur krystallisation gesetzt. Das Salz schied sich nach einigen Tagen in fettglänzenden, etwas gelblich gefärbten Nadeln ab.

Es wurde wiederholt in Wasser gelöst und umkrystallisirt, wodurch es schön weiss erhalten wurde.

Ueber 160° erhitzt, verkohlt es. Krystallwasser enthält es nicht.

Analyse des Barytsalzes:

0,1245 Gramm Substanz gaben 0,0509 Gramm schwefelsauren Baryt.

Daraus berechnet sich die Formel:

$$(C_{10}\,H_{13}\,SO_2\,O)_2\,Ba$$

welche 24,03% verlangt, während 24,33 gefunden wurden.

Oxydation.

Zu einem Gemenge von zwei Theilen gewöhnlicher Salpetersäure und einem Theil Wasser wurde der Kohlenwasserstoff gebracht. Der Kolben, worin die Oxydation vorgenommen wurde, war mit einem aufrechtstehenden Liebig'schen Kühler verbunden. Die Oxydation ging gleichmässig und in verhältnissmässig kurzer Zeit von statten.

Es wurde versucht, die beim Erkalten sich ausscheidende Säure mit den Wasserdämpfen über zu destilliren, und sie so von der gleichzeitig entstandenen Nitrosäure zu trennen. Es ging aber nur sehr wenig davon über. Wahrscheinlich hatte sich grösstentheils Nitrosäure gebildet.

Das Destillat wurde nach dem Sättigen der mit übergegangenen Säuren zuerst über freiem Feuer, sodann im Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt, die Säure schied sich sofort schön weiss ab.

Das Filtrat roch stark nach Buttersäure. Die abfiltrirte und gut ausgewaschene Säure wurde mit reinem kohlensauren Baryt längere Zeit gekocht und das Filtrat nach dem Einengen zur Krystallisation über Schwefelsäure

gestellt. Die freie Säure wurde jedoch in zu geringer Menge erhalten, um die Eigenschaften und Zusammensetzung untersuchen zu können. Auch das Barytsalz wurde nicht weiter untersucht. Es schied sich dasselbe nur in undeutlichen, warzenförmigen, kuglichen Formen ab, ohne deutliche Spuren von Krystallisation zu zeigen. Wiederholtes Ausfällen der Säuren und Umkrystallisiren führte zu keinem besseren Resultate.

Diese wegen Mangel an Material vorläufig noch nicht abgerundeten Versuche scheinen mir die Folgerungen wohl zu gestatten, dass der Kohlenwasserstoff die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$ hat.

Dass derselbe seine Entstehung keiner Verunreinigung des Acetons verdankt, dass er vielmehr als ein constanter Begleiter des Mesitylens als Condensationsprodukt des Acetons angesehen werden muss, folgt daraus, dass derselbe, wie der frühere Versuch zeigt, auch aus reinem, von 128—130° siedenden Mesityloxyd durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wird.